

KOREAN PATENT ABSTRACTS(KR)

(11) Publication No. 1020010094086 (43) Publication Date. 20011031
(21) Application No. 1020000017511 (22) Application Date. 20000404
(51) IPC Code:
H01M 4/88

(71) Applicant :
KWANGJU INSTITUTE OF SCIENCE AND TECHNOLOGY

(72) Inventor :
LEE, SUL A
PARK, KYUNG WON
KWON, BU KIL
SUNG, YOUNG EUN

(30) Priority :

(54) Title of Invention
METHOD OF PREPARING PLATINUM ALLOY ELECTRODE CATALYST
FOR DIRECT METHANOL FUEL CELL USING ANHYDROUS METAL CHLORIDE

(57) Abstract :

A method for preparing a platinum alloy electrode catalyst for DMFC using anhydrous metal chlorides. The method includes reducing platinum chloride and non-aqueous second metal chloride with boron lithium hydride (LiBH_4) in a water-incompatible organic solvent in a nitrogen atmosphere to form nano-sized particles of colloidal platinum alloy, and drying the platinum alloy particles without any heat treatment. The method of preparing a platinum alloy catalyst according to the present invention makes it possible to prepare platinum alloy particles having a narrow range of size distribution and an average particle size of less than 2 nm with ease, relative to the conventional methods. The platinum alloy particles thus obtained can be used as an electrode catalyst for DMFC to enhance methanol oxidation performance.

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl. 7
H01M 4/88

(11) 공개번호 특2001-0094086
(43) 공개일자 2001년10월31일

(21) 출원번호 10-2000-0017511
(22) 출원일자 2000년04월04일

(71) 출원인 광주과학기술원
김효근
광주 북구 오룡동 1번지

(72) 발명자 이설아
광주광역시북구오룡동1번지광주과학기술원신소재공학과
박경원
광주광역시북구오룡동1번지광주과학기술원신소재공학과
권부길
광주광역시북구오룡동1번지광주과학기술원신소재공학과
성영은
광주광역시북구오룡동1번지광주과학기술원신소재공학과

(74) 대리인 위정호
장성구

심사청구 : 있음

(54) 무수 금속 염화물을 사용한 직접 메탄올 연료전지용 백금합금 전극촉매의 제조방법

요약

본 발명은 무수 금속 염화물을 사용한 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)용 백금 합금 전극촉매의 제조방법에 관한 것으로, 질소 분위기 하에 수불혼화성 유기용매 중에서 염화백금 및 비수용성 제2금속 염화물을 수소화붕소리튬(LiBH_4)으로 환원시켜 콜로이드 상의 백금 합금 나노 입자를 형성한 후, 백금 합금 입자를 열처리 없이 건조시키는 본 발명의 방법에 따르면, 입자 크기가 최소화된 직접 메탄올 연료전지용 백금 합금 전극촉매를 기존에 비해 훨씬 간편하게 제조할 수 있다.

대표도
도 1

명세서

도면의 간단한 설명

도 1은 본 발명에 따른 방법의 하나의 실시양태로서 탄소 지지체에 분산된 직접 메탄올 연료전지용 백금 합금 촉매를 제조하는 방법을 보여주는 개략도이고,

도 2a 및 2b는 본 발명의 실시예 1에 따라 제조된 카본에 담지된 백금-루테튬 합금(Pt-Ru/C)의 투과 전자 현미경(Transmission Electron Microscope, TEM) 관찰 결과로서 각각 실제 이미지(250,000 배율) 및 촉매 입자의 크기 분포도를 나타내며, 도 2c 및 2d 각각은 본 발명의 실시예 2 및 3에 따라 제조된 카본에 담지된 백금-몰리브덴 합금(Pt-Mo/C) 및 백금-루테튬 합금(Pt-Ru)의 투과 전자 현미경 관찰에 따른 실제 이미지(2c: 250,000 배율, 2d: 500,000 배율)를 나타내고,

도 3a 및 3b 각각은 본 발명의 실시예 1 및 3에 따라 제조된 Pt-Ru/C 및 Pt-Ru의 에너지 분산 X-선 분광기(Energy Dispersive X-ray spectroscopy, EDX)에 의한 정량 분석 결과이고,

도 4a 내지 4c 각각은 본 발명의 실시예 1, 2 및 3에 따라 제조된 Pt-Ru/C, Pt-Mo/C 및 Pt-Ru의 X-선 회절(X-ray Diffraction, XRD) 분석에 따른 θ - 2θ 곡선이고,

도 5a 및 5b 각각은 본 발명의 실시예 1 및 2에 따라 제조된 Pt-Ru/C 및 Pt-Mo/C, 도 5c는 종래의 상용화된 촉매의 전기 화학적 특성(황산과 메탄올 용액 안에서의 메탄올 산화반응 특성)을 나타내는 순환 전압 전류 곡선(Cyclic Voltammogram)을 나타낸다.

발명의 상세한 설명

발명의 목적

발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 무수 금속 염화물을 사용한 직접 메탄올 연료전지(Direct Methanol Fuel Cell, DMFC)용 백금 합금 전극촉매의 제조방법에 관한 것으로, 구체적으로는 수불혼화성 유기용매와 수소화붕소리튬(LiBH_4) 환원제를 사용하여 염화 백금과 제2금속 염화물로부터 입자 크기가 최소화된 직접 메탄올 연료전지용 백금 합금 전극촉매를 간편하게 제조하는 개선된 방법에 관한 것이다.

직접 메탄올 연료전지는 100°C 이하의 저온에서 동작이 가능한 무공해 에너지원으로서 무공해 차량의 동력원, 현지 설치형 발전 및 이동용 전원 등 매우 다양한 분야에 응용된다. 그러나, 이 연료전지는 메탄올의 산화시 부산물로서 일산화탄소(CO)를 발생시켜 연료전지의 전극촉매로서 사용된 백금에 대해 피독(poisoning) 현상을 일으킴으로써 메탄올 산화반응의 성능을 저하시킨다는 문제점을 갖는다.

따라서, 이러한 문제점을 해결하기 위해, 순수 백금보다는 백금을 기본으로 한 합금을 사용하고 그 백금 합금의 입자 크기를 작게 하여 사용량을 줄임으로써 일산화탄소에 의한 백금의 피독 현상을 최소화하고 경제적인 이득 또한 얻고자 하는 연구가 진행되어 왔다.

이와 관련하여, 직접 메탄올 연료전지용 전극촉매를 제조하고자 종래에 사용된 침전법은 금속 염화물 수용액에 다양한 종류의 환원제(예: 포름산나트륨, 티오아황산나트륨 또는 니트로하이드라진)를 가하여 나노 입자를 만드는 방법으로 제조공정이 비교적 용이하나 물에 잘 녹는 금속 염화물만을 선택하여 사용하여야 하는 단점을 갖는다(문헌[N.M.Kagan, Y.N.Pisarev, Y.A.Kaller, V.A.Panchenko, Elektrokhimiya, 9, 1498(1973)] 참조).

한편, 비수용성 금속 염화물일 경우 카본과 함께 물에 잘 분산시킨 후 건조시켜 수소 분위기에서 열처리를 통해 금속 염화물의 환원을 수행하는 방법이 알려져 있으나, 고온에서의 열처리가 필수적이므로 열처리로 인한 입자 크기의 증가를 수반하며 불균일한 크기 분포를 갖는다(문헌[T.A.Dorling, R.L.Moss, J. Catal., 5, 111(1966)] 참조).

또한, 수용액 상에서 직접 메탄을 연료전지용 전극촉매를 제조하는 콜로이드 방법이 와타나베(Watanabe) 외 2명에 의해 연구된 바 있다(문헌[*Journal of Electroanal. Chem.*, 229, 395(1987)] 참조). 이 방법은 수화된 염화백금($\text{H}_2\text{PtCl}_6 \cdot x\text{H}_2\text{O}$) 및 제2금속 염화물 수용액에 환원제(예: Na_2CO_3 또는 NaHSO_4)를 가하는 다단계의 과정을 거쳐 금속 복합 중간체를 생성하고 생성된 중간체를 가수분해하여 금속 산화물을 형성하고 열처리를 통해 나노 크기의 백금 합금 입자를 제조하는 방법으로서, 각 단계에서 첨가되는 환원제의 종류와 각각의 과정 사이에 수반되는 산도(pH)의 조절에 따라 백금 합금의 크기가 민감하게 변화하며 열처리가 필요하다는 단점을 갖는다.

비수용액 상에서 직접 메탄을 연료전지용 전극촉매를 제조하는 콜로이드 방법이 본네만(Bonnemann) 외 3명에 의해 연구된 바 있다(문헌[*Angew. Chem. Int. Ed. Engl.*, 30(10), 1312(1991)] 참조). 이 방법은 합성된 테트라부틸암모늄 계열의 환원제를 사용하여 표면 활성제 안정화된 촉매(surfactant-stabilized catalyst)를 제조한 후 열처리를 통해 촉매를 둘러싸고 있는 표면 활성제를 제거하는 방법으로서, 제조되는 촉매의 크기가 2nm 전후로 균일하고 카본 내에 분산 또한 용이하다는 장점이 있지만 공정이 복잡하고 필수적으로 요구되는 열처리에 의해 입자 크기가 다소 증가한다는 단점을 갖는다.

이에, 본 발명자들은 예의 연구를 계속한 결과, 수불혼화성 유기용매와 수소화붕소리튬(LiBH_4) 환원제를 사용하여 열처리 없이도 염화백금과 비수용성 제2금속 염화물로부터 입자 크기가 최소화된 직접 메탄을 연료전지용 백금 합금 전극촉매를 간편하게 제조할 수 있음을 발견하고 본 발명을 완성하게 되었다.

발명이 이루고자 하는 기술적 과제

본 발명의 목적은 입자 크기가 최소화된 직접 메탄을 연료전지용 백금 합금 전극촉매를 간편하게 제조하는 방법을 제공하는 것이다.

발명의 구성 및 작용

상기 목적을 달성하기 위하여 본 발명에서는, 비수용액 상에서 직접 메탄을 연료전지용 전극촉매를 제조하는 콜로이드 방법에 있어서, 질소 분위기 하에 수불혼화성 유기용매 중에서 염화백금 및 비수용성 제2금속 염화물을 수소화붕소리튬(LiBH_4)으로 환원시켜 콜로이드 상의 백금 합금 나노 입자를 형성한 후, 백금 합금 입자를 열처리 없이 건조시키는 것을 특징으로 하는 직접 메탄을 연료전지용 백금 합금 전극촉매의 제조방법을 제공한다.

이하 본 발명에 대하여 보다 상세히 설명한다.

본 발명의 백금 합금 제조방법에 따르면, 염화백금과 비수용성 제2금속 염화물을 백금과 제2금속이 1~2:1의 원자 비율(atomic percentage, %)을 갖는 양으로 수불혼화성 용매에 첨가하여 부분적 가열과 격렬한 교반을 통해 용해시킨 후, 교반을 계속하면서 여기에 수불혼화성 용매 중의 0.01 내지 0.5 몰 수소화붕소리튬(LiBH_4) 용액을 첨가하여 콜로이드 상의 백금 합금 나노 입자를 형성한다.

이때, 탄소 지지체에 분산된 백금 합금 촉매를 제조하기 위해, 환원공정 전에, 수불혼화성 유기용매에 분산된 카본 블랙 분말을 추가로 첨가할 수 있으며, 지지체는 촉매:지지체의 질량비가 10~80:90~20이 되도록 백금 합금 촉매에 첨가될 수 있다.

본 발명에 사용되는 수불혼화성 용매로는 테트라히드로푸란(THF), 아세토니트릴(ACN), 피리딘 및 디메틸포름아미드(DMF) 등을 들 수 있으며, 염화백금 및 비수용성 제2금속 염화물 각각의 용해도는 그 합금 입자의 합금 정도와 크기 및 결정상(crystallinity)을 결정하는 중요한 요소이므로 상기 수불혼화성 용매에의 확실한 용해를 위해 5 내지 12시간 동안 40 내지 50℃로 부분적으로 가열하면서 격렬하게 교반시킬 수 있다. 또한, 백금과 합금을 형성하기 위한 제2금속은 전이금속계열의 금속으로부터 선택되며, 바람직하게는 제2금속 염화물로서 염화루테튬 또는 염화몰리브덴을 사용하여 직접 메탄을 연료전지의 우수한 메탄을 산화반응을 이끌 수 있다.

또한, 금속 염화물 함유 용액을 100 내지 1200 rpm의 속도로 교반하면서 여기에 금속 염화물의 화학양론적 양의 1.5 배 물비에 해당하는 수소화붕소리튬(LiBH_4)의 0.01 내지 0.5 몰 용액을 첨가하여 10시간 이상, 바람직하게는 10 내지 20시간 동안 반응시킴으로써 금속 염화물들의 환원을 통해 콜로이드 상의 백금 합금 나노 입자를 형성할 수 있다.

이어, 본 발명의 백금 합금 제조방법에 따르면, 용매를 제거하여 백금 합금 입자를 분리한 다음, 기존에 사용하던 열처리 대신에, 분리된 입자를 벤젠 및 증류수의 혼합용매에 분산시킨 후 동결 건조시킴으로써 분말상의 백금 합금 입자를 제조한다.

백금 합금 현탁액의 용매는 통상적인 방법에 따라 제거할 수 있는데, 구체적으로는, 현탁액에 소량, 예를 들면 1 내지 5 ml 의 아세톤을 첨가하고 교반시켜 합금의 표면에 잔존하는 수소화붕소리튬 환원제를 탈착시킨 후 50 내지 60 $^{\circ}\text{C}$ 의 온도에서 증발공정을 수행하여 용매를 제거할 수 있다. 또한, 분리된 합금 입자를 에탄올로 세척하는 공정을 수차례 반복하여 잔류 물질을 없애는 세척 효과를 증가시킬 수 있다.

또한, 본 발명의 방법에 따르면, 분리된 백금 합금 입자를 벤젠에 잘 분산시킨 후 첨가한 벤젠과 동량의 증류수를 넣고 초음파 분쇄를 통해 잘 섞은 다음, 이 혼합용액을 액체 질소(Liquid Nitrogen, LN_2)로 급속히 냉각시키고 10^{-2} 내지 10^{-3} 토르(torr)의 진공 하에서 용매를 승화(sublimation)시켜 백금 합금 입자를 건조시킬 수 있다. 벤젠은 비수용성 백금 합금 입자를 잘 분산시키는 높은 녹는점(5.4 $^{\circ}\text{C}$)을 갖는 수불혼화성 용매로서 촉매와 친화성을 가져 선택되었으며, 증류수는 백금 합금 입자의 분산성을 높이는 역할을 위해 선택되었다. 이 공정은, 또한, 탄소 지지체에 분산된, 즉 다공성 카본 블랙에 담지된 백금 합금 촉매를 제조하는 경우에 다공성 카본 블랙에의 촉매 입자의 분산성을 높일 수 있다.

도 1은 탄소 지지체에 분산된 직접 메탄을 연료전지용 백금 합금 촉매를 제조하는 본 발명의 방법에 따른 하나의 실시양태를 보여주는 개략도이다.

이와 같은 본 발명의 백금 합금 제조방법에 따르면, 좁은 크기 분포도와 2nm 이하의 평균 크기를 갖는 백금 합금 입자를 기존에 비해 훨씬 간편하게 제조할 수 있으며, 제조된 백금 합금 입자는 무공해 에너지원인 직접 메탄을 연료전지의 양질의 전극촉매로서 사용되어 메탄을 산화 반응의 성능 향상을 가져올 수 있다.

이하, 본 발명을 하기 실시예에 의거하여 좀더 상세하게 설명하고자 한다. 단, 하기 실시예는 본 발명을 예시하기 위한 것일 뿐, 본 발명의 범위가 이들만으로 제한되는 것은 아니다.

실시예 1 : 카본에 담지된 백금-루테튬 합금의 제조

질소 분위기가 유지되는 글로브 박스(Glove Box) 내에서 다공성 카본 블랙에 백금 대 루테튬이 1:1의 원자 비율로 담지된 합금 촉매의 제조실험을 수행하였다.

먼저 염화백금(PtCl_2 , 98%) 0.4 g을 테트라히드로푸란(THF) 200 ml 에 용해시킨 후, 백금과 루테튬의 원자 비율이 1:1이 되도록 100 ml 의 THF에 염화루테튬(RuCl_3) 0.3057 g을 용해시킨 염화루테튬 용액을 염화백금 용액에 첨가하여 5시간 동안 용해시켰다. 이때, 상기 용액의 온도를 부분적으로 50 $^{\circ}\text{C}$ 까지 가열하면서 교반을 계속하였다. 다른 한쪽에서는, 촉매와 지지체의 질량비가 40:60이 되도록 카본 블랙 분말(Vulcan XC-72) 0.6636 g을 THF 100 ml 에 잘 분산시킨 후 이를 상기 금속 염화물 용액과 혼합하여 5시간 동안 교반하였다. 이어, 상기 혼합물을 700 rpm의 속도로 계속해서 교반하면서 여기에 THF 중의 0.1 몰 수소화붕소리튬(LiBH_4) 용액 110 ml 를 초당 한 방울씩 적가하여 12시간 동안 충분히 반응시켰다. 반응 완료 후, 형성된 백금-루테튬 합금 입자를 포함하는 현탁액에 3 ml 의 아세톤을 첨가하고 5시간 동안 교반시킨 다음 증발 장치를 이용하여 용매를 증발시키고, 건조된 백금-루테튬 합금 입자를 150 ml 의 에탄올로 세척한 후 다시 남아있는 에탄올을 증발시켰다. 이때, 에탄올에 의한 세척은, 에탄올을 첨가하고 30초 동안 초음파 분쇄기내에서 교반시킨 후 10시간이 경과하여 침전물이 생성되면 윗부분의 투명한 에탄올을 버림으로써 수행되었다. 이어, 백금-루테튬 합금 입자를 벤젠 30 ml 에 분산시킨 후 여기에 동량의 증류수를 첨가하고 초음파 분쇄한 다음, 액체 질소로 급속히 냉각시킨 후 10^{-2} 내지 10^{-3} 토르의 진공 하에서 용매를 승화시켜 카본에 담지된 백금-루테튬 합금 입자(Pt-Ru/C) 1.106 g을 수득하였다.

실시예 2 : 카본에 담지된 백금-몰리브덴 합금의 제조

0.3057 g의 염화루테늄(RuCl_3) 대신에 0.3043 g의 염화몰리브덴(MoCl_3 , 98%)을 사용하고 카본 블랙 분말을 0.6565 g의 양으로 사용한 것을 제외하고는 상기 실시예 1과 동일하게 반응을 수행하여 카본에 담지된 백금-몰리브덴 합금 입자(Pt-Mo/C) 1.0942 g을 수득하였다.

실시예 3 : 카본에 담지되지 않은 백금-루테늄 합금의 제조

염화백금(PtCl_2 , 98%) 0.15 g을 THF 150 ml에 용해시킨 후, 백금과 루테늄의 원자 비율이 1:1이 되도록 50 ml의 THF에 염화루테늄(RuCl_3) 0.115 g을 용해시킨 염화루테늄 용액을 염화백금 용액에 첨가하여 5시간 동안 용해시켰다. 이때, 상기 용액의 온도를 부분적으로 50°C까지 가열하면서 교반을 계속하였다. 이어, 상기 혼합물을 700 rpm의 속도로 계속해서 교반하면서 여기에 THF 중의 0.1 몰 수소화붕소리튬(LiBH_4) 용액 41.45 ml를 초당 한 방울씩 적가하여 12시간 동안 충분히 반응시켰다. 반응 완료 후의 공정은 상기 실시예 1과 동일하게 수행하여 백금-루테늄 합금 입자(Pt-Ru) 0.166 g을 수득하였다.

도 2a 및 2b는 상기 실시예 1에서 수득된 Pt-Ru/C 의 투과 전자 현미경(TEM) 관찰 결과로서 각각 실제 이미지(250,000 배율) 및 확대 입자의 크기 분포도를 나타낸다. 도 2b로부터 알 수 있듯이, 실시예 1에서 수득된 Pt-Ru/C 입자는 거의 3nm 이내의 크기를 가졌으며, 평균 입자 직경이 1.85nm이었다.

또한, 도 2c 및 2d 각각은 상기 실시예 2 및 3에서 수득된 Pt-Mo/C 및 Pt-Ru 의 투과 전자 현미경 관찰에 따른 실제 이미지(2c: 250,000 배율, 2d: 500,000 배율)를 나타낸다.

도 3a 및 3b 각각은 상기 실시예 1 및 3에서 수득된 Pt-Ru/C 및 Pt-Ru 의 에너지 분산 X-선 분광기(EDX)에 의한 정량 분석 결과로서 Pt-Ru/C 및 Pt-Ru 둘다 목적한 1:1의 Pt:Ru의 원자 비율로 이루어졌음을 확인할 수 있다.

도 4a 내지 4c 각각은 상기 실시예 1, 2 및 3에서 수득된 Pt-Ru/C , Pt-Mo/C 및 Pt-Ru 의 X-선 회절(XRD) 분석에 따른 $\theta - 2\theta$ 곡선이고, 특히 도 4a 및 4b는 백금 분말(Pt/C)에 의해 형성된 곡선과 비교한 것이다. 도 4에서, 합금을 이루었을 때 백금의 (111)의 결정에 해당하는 피크가 오른쪽으로 약간 이동하는 것을 통해 루테늄 또는 몰리브덴과 합금을 생성하였음을 확인할 수 있다.

도 5a 및 5b 각각은 상기 실시예 1 및 2에서 수득된 Pt-Ru/C 및 Pt-Mo/C , 도 5c는 직접 메탄을 연료전지용 전극촉매로서 상용화된 E-TEK사(미국)의 백금-루테늄 합금 촉매(60 중량%의 카본에 담지된 상태)의 전기 화학적 특성(황산과 메탄올 용액 안에서의 메탄을 산화반응 특성)을 나타내는 순환 전압 전류 곡선(Cyclic Voltammogram)으로서, 이로부터 실시예 1 및 2에서 수득된 Pt-Ru/C 및 Pt-Mo/C 또한 직접 메탄을 연료전지의 전극촉매로서 유용하게 사용될 수 있음을 알 수 있다.

발명의 효과

본 발명의 백금 합금 제조방법에 따르면, 좁은 크기 분포도와 2nm 이하의 평균 크기를 갖는 백금 합금 입자를 기존에 비해 훨씬 간편하게 제조할 수 있으며, 제조된 백금 합금은 무공해 에너지원인 직접 메탄을 연료전지의 양질의 전극촉매로서 사용되어 메탄을 산화 반응의 성능 향상을 가져올 수 있다.

(57) 청구의 범위

청구항 1.

비수용액 상에서 직접 메탄을 연료전지용 전극촉매를 제조하는 콜로이드 방법에 있어서, 질소 분위기 하에 수불혼화성 유기용매 중에서 염화백금 및 비수용성 제2금속 염화물을 수소화붕소리튬(LiBH_4)으로 환원시켜 콜로이드 상의 백금 합금 나노 입자를 형성한 후, 백금 합금 입자를 열처리 없이 건조시키는 것을 특징으로 하는 직접 메탄을 연료전지용 백금 합금 전극촉매의 제조방법.

청구항 2.

제 1 항에 있어서,

콜로이드 상의 백금 합금 나노 입자가, 염화백금과 비수용성 제2금속 염화물을 백금과 제2금속이 1~2:1의 원자 비율을 갖는 양으로 수불혼화성 유기용매에 첨가하여 5 내지 12시간 동안 부분적으로 40 내지 50℃로 가열하면서 교반시킨 후, 교반을 계속하면서 여기에 수불혼화성 유기용매 중의 0.01 내지 0.5 몰 수소화붕소리튬(LiBH_4) 용액을 적가하여 10시간 내지 20시간 동안 반응시켜 형성되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 3.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

수불혼화성 유기용매가 테트라히드로푸란(THF), 아세토니트릴(ACN), 피리딘, 디메틸포름아미드(DMF) 또는 이들의 혼합물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 4.

제 1 항 또는 제 2 항에 있어서,

제2금속 염화물이 전이금속계열의 금속의 염화물인 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 5.

제 1 항에 있어서,

환원공정 전에, 수불혼화성 유기용매에 분산된 카본 블랙 분말을 첨가하는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 6.

제 1 항에 있어서,

백금 합금 입자의 건조가, 용매를 제거하여 백금 합금 입자를 분리한 다음, 분리된 입자를 벤젠 및 증류수의 혼합용매에 분산시킨 후 동결건조시켜 수행되는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 7.

제 6 항에 있어서,

분리된 입자를 벤젠에 먼저 분산시킨 후 첨가한 벤젠과 동량의 증류수를 넣고 분산시키는 것을 특징으로 하는 방법.

청구항 8.

제 1 항 내지 제 7 항 중 어느 한 항의 방법에 따라 제조된 직접 메탄을 연료전지용 백금 합금 전극촉매.

도면

도면 1

① 염화 금속화합물을 THF에 용해

② THF에 분산시킨 카본 블랙을 ①에 첨가

③ 수소화 붕소 리튬(LiBH_4) 첨가를 통한 환원

④ 소량의 아세톤 첨가

⑤ 증발을 통한 THF용매 제거

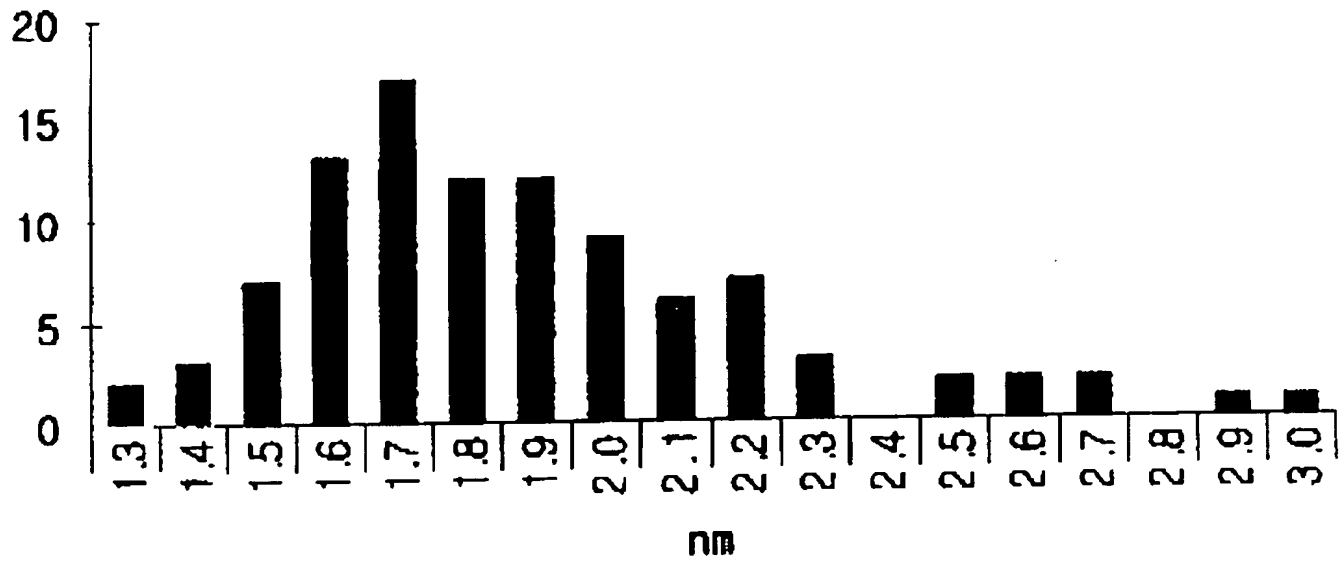
⑥ 에탄올로 세척 및 에탄올 제거

⑦ 동결건조

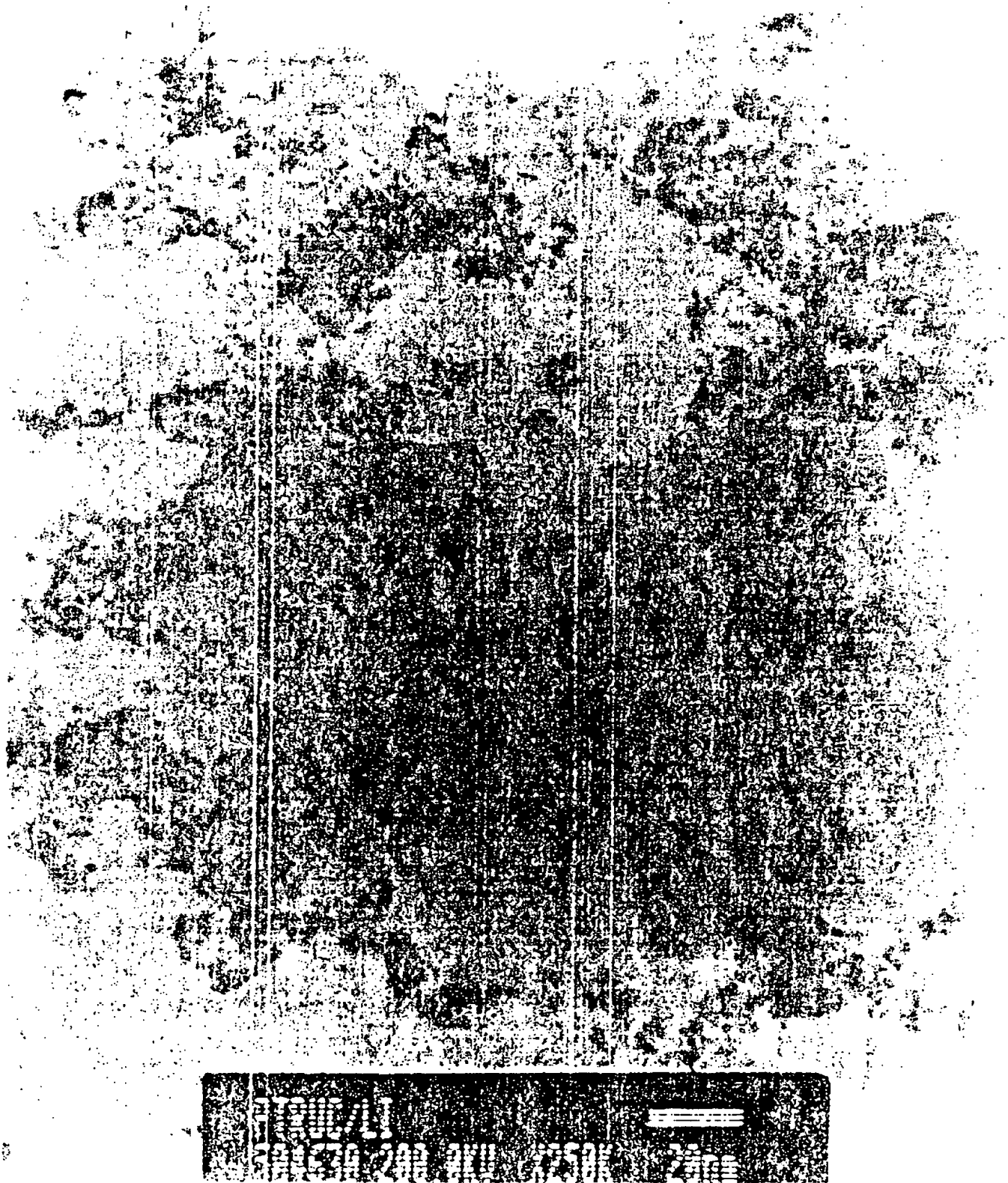
도면 2a



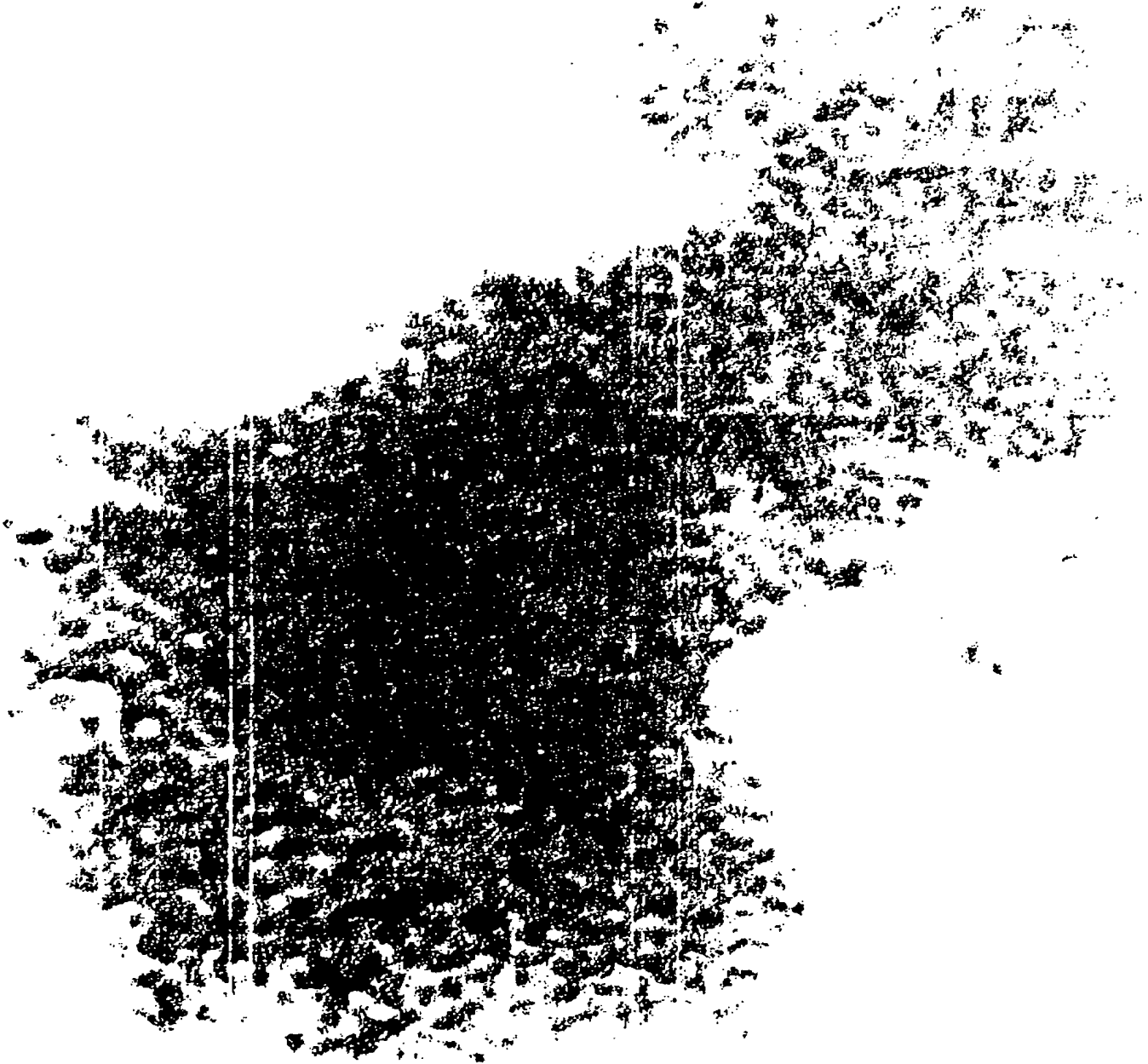
도면 2b



도면 2c

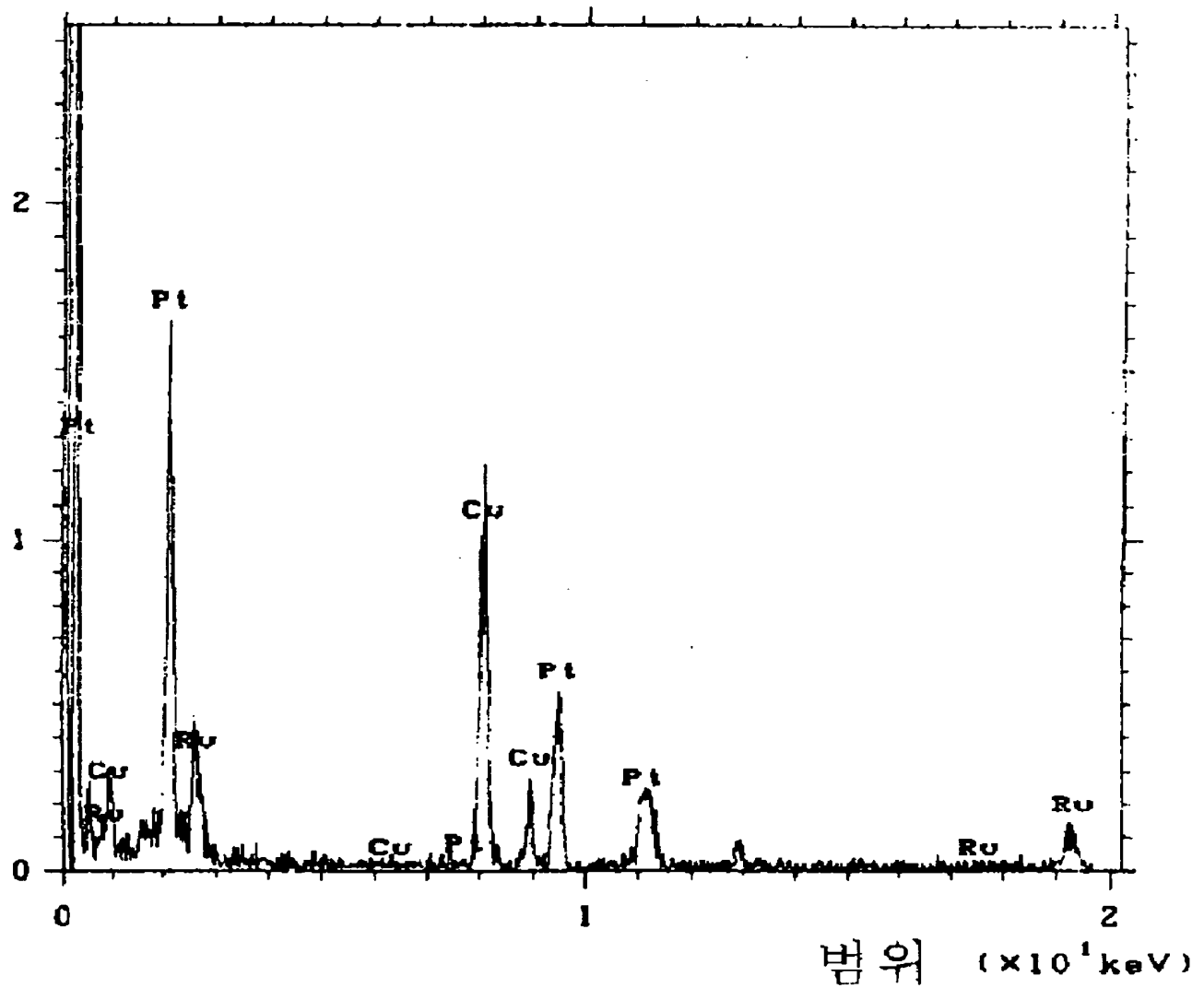


도면 2d

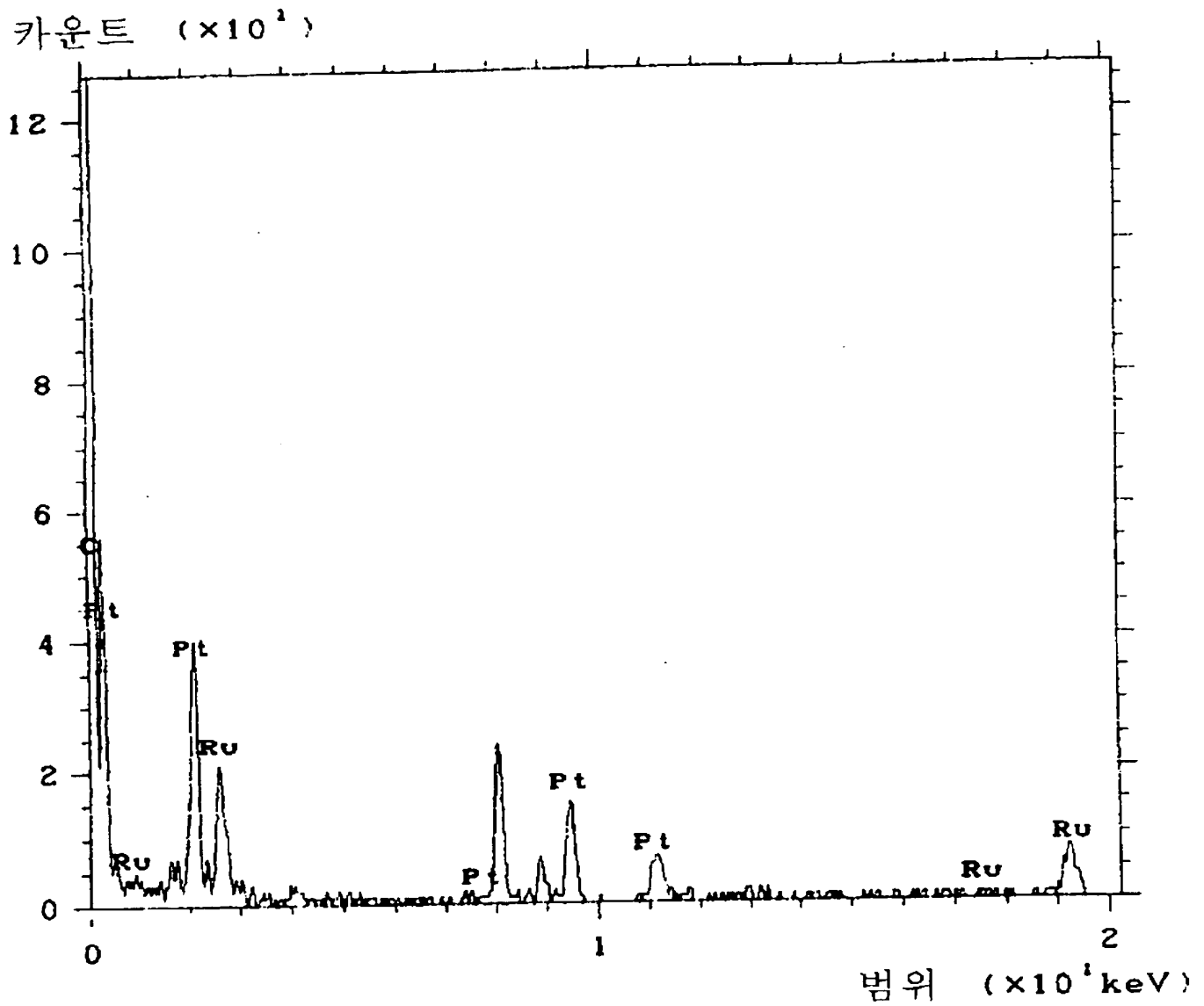


도면 3a

카운트 ($\times 10^2$)

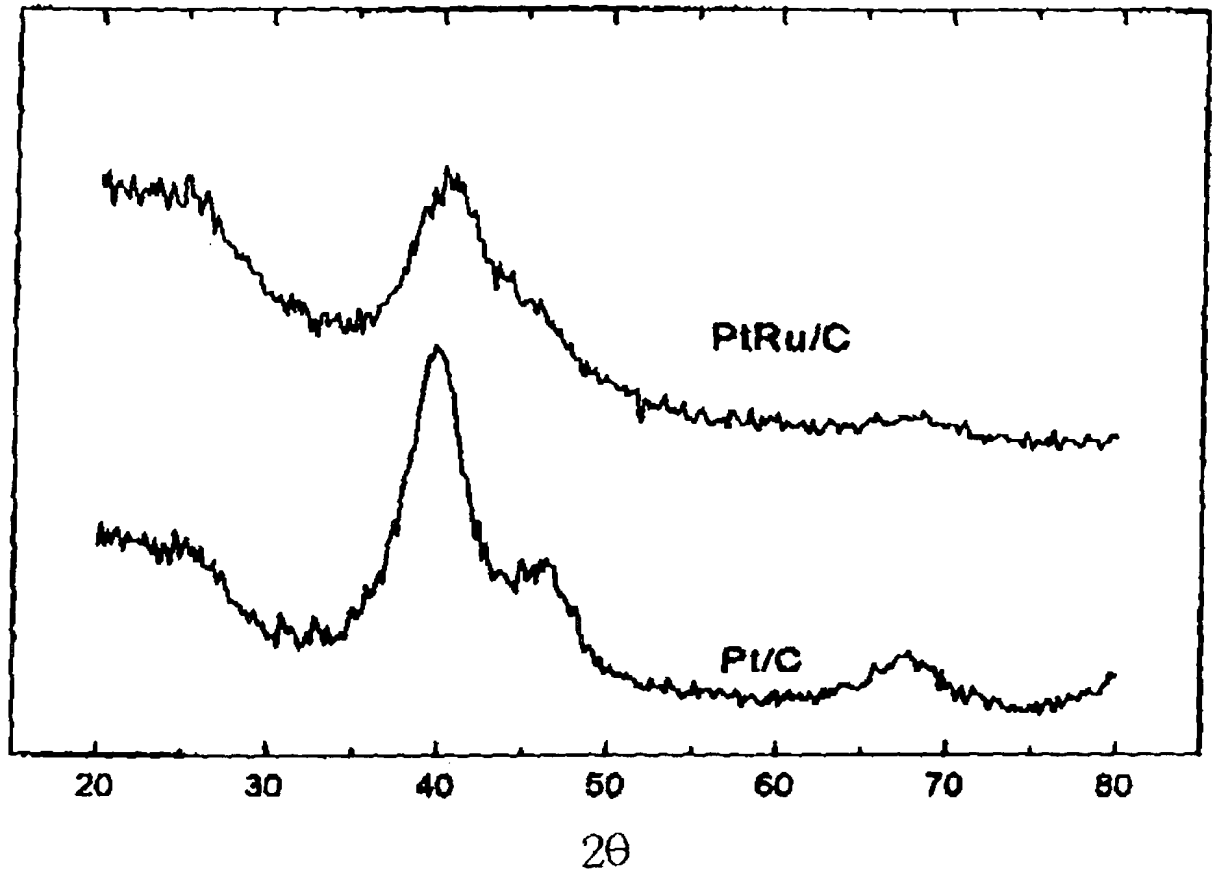


도면 3b

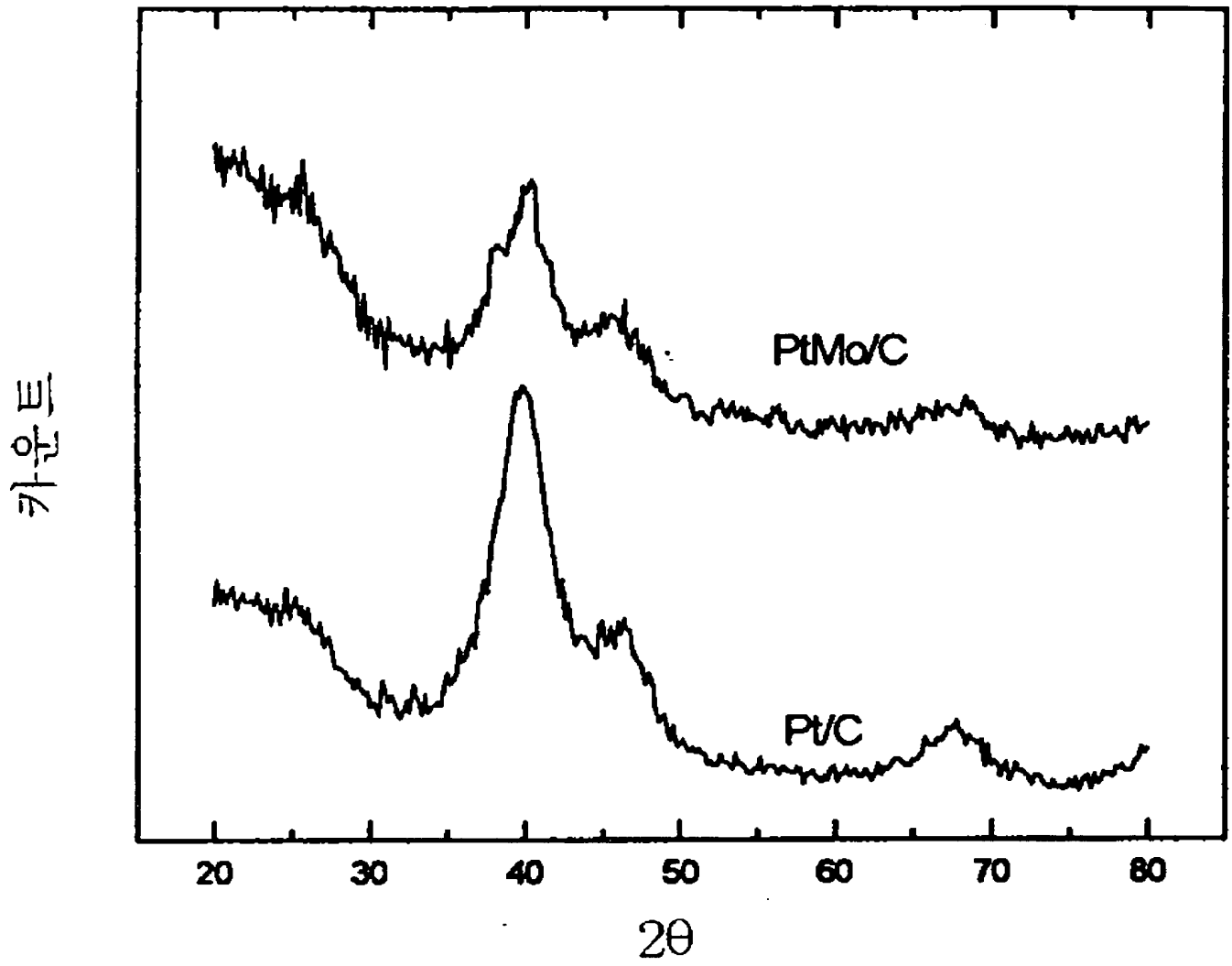


도면 4a

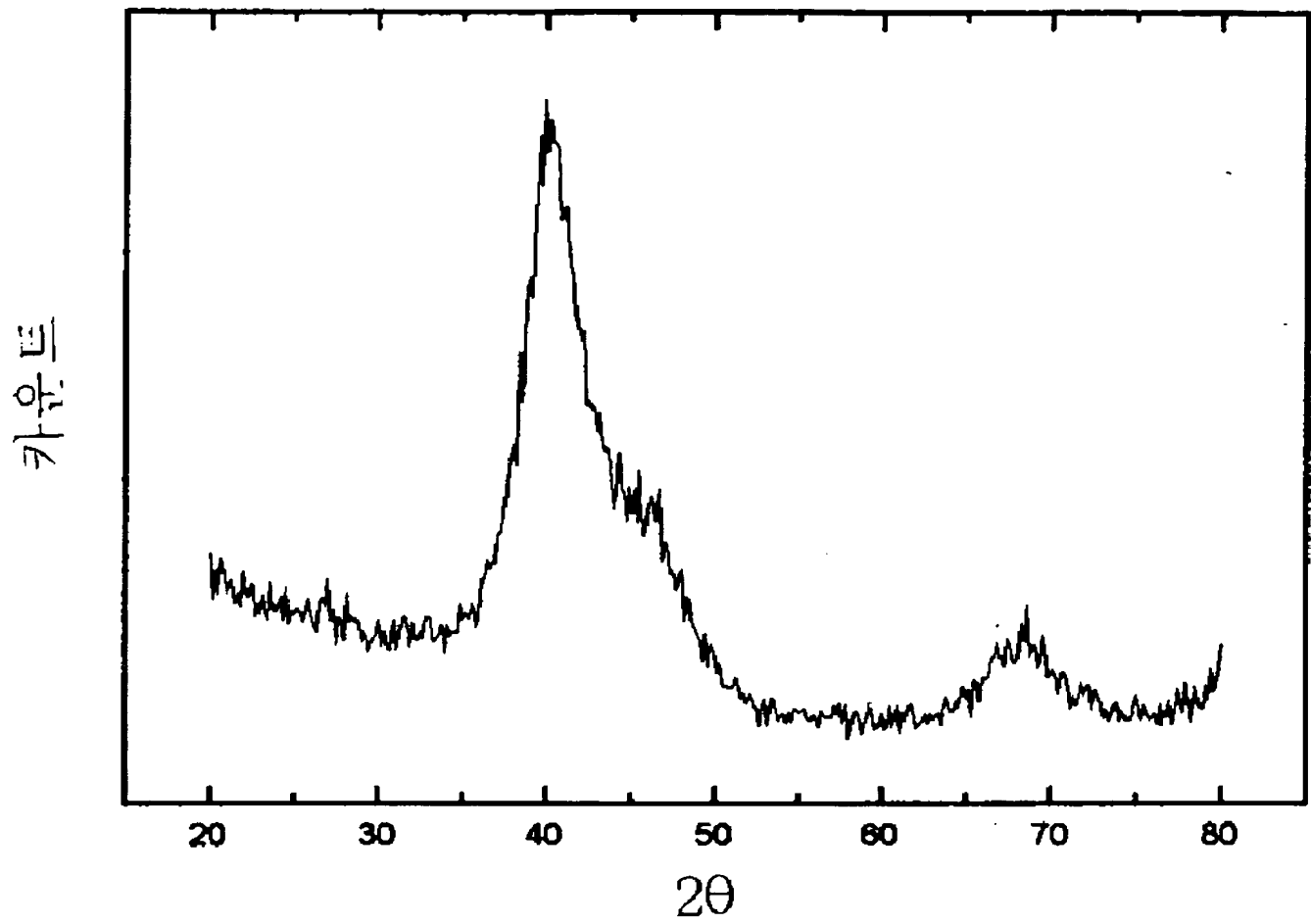
카운트



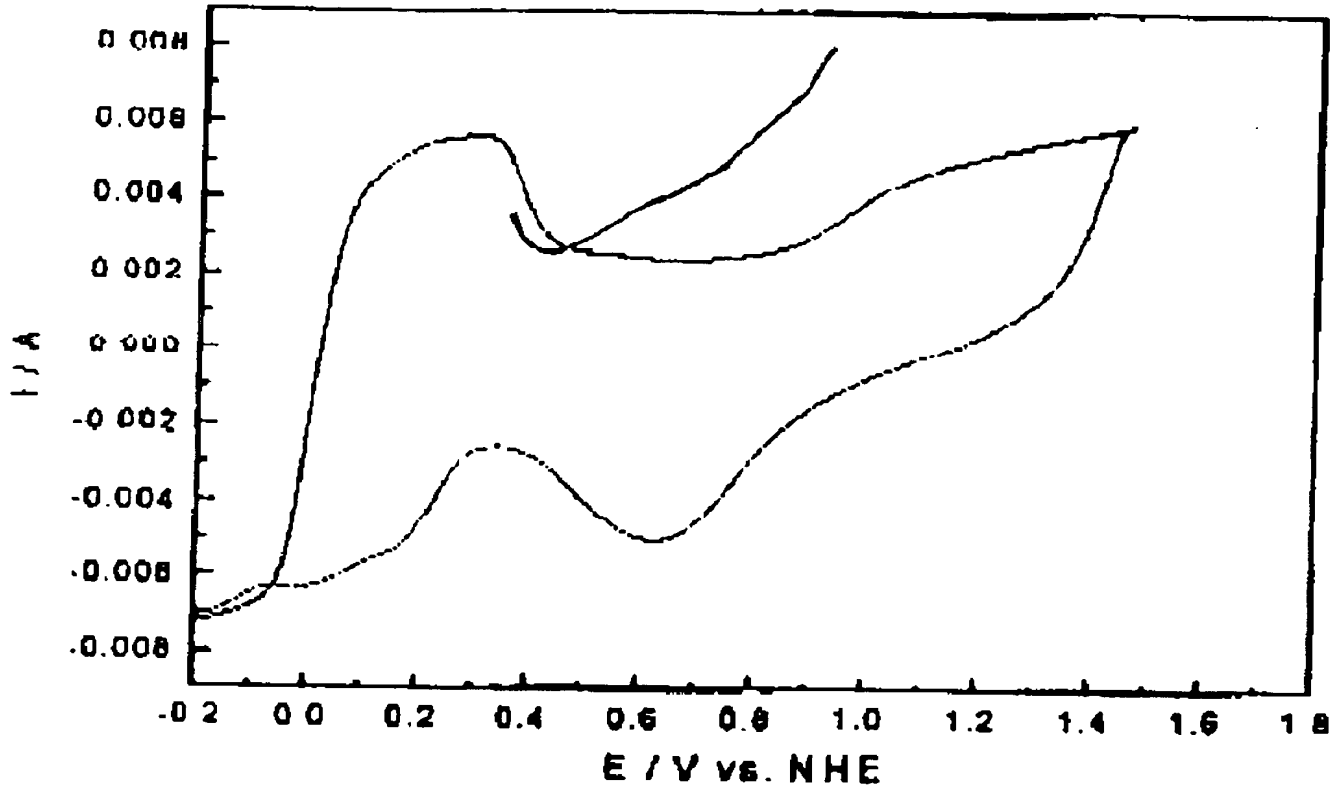
도면 4b



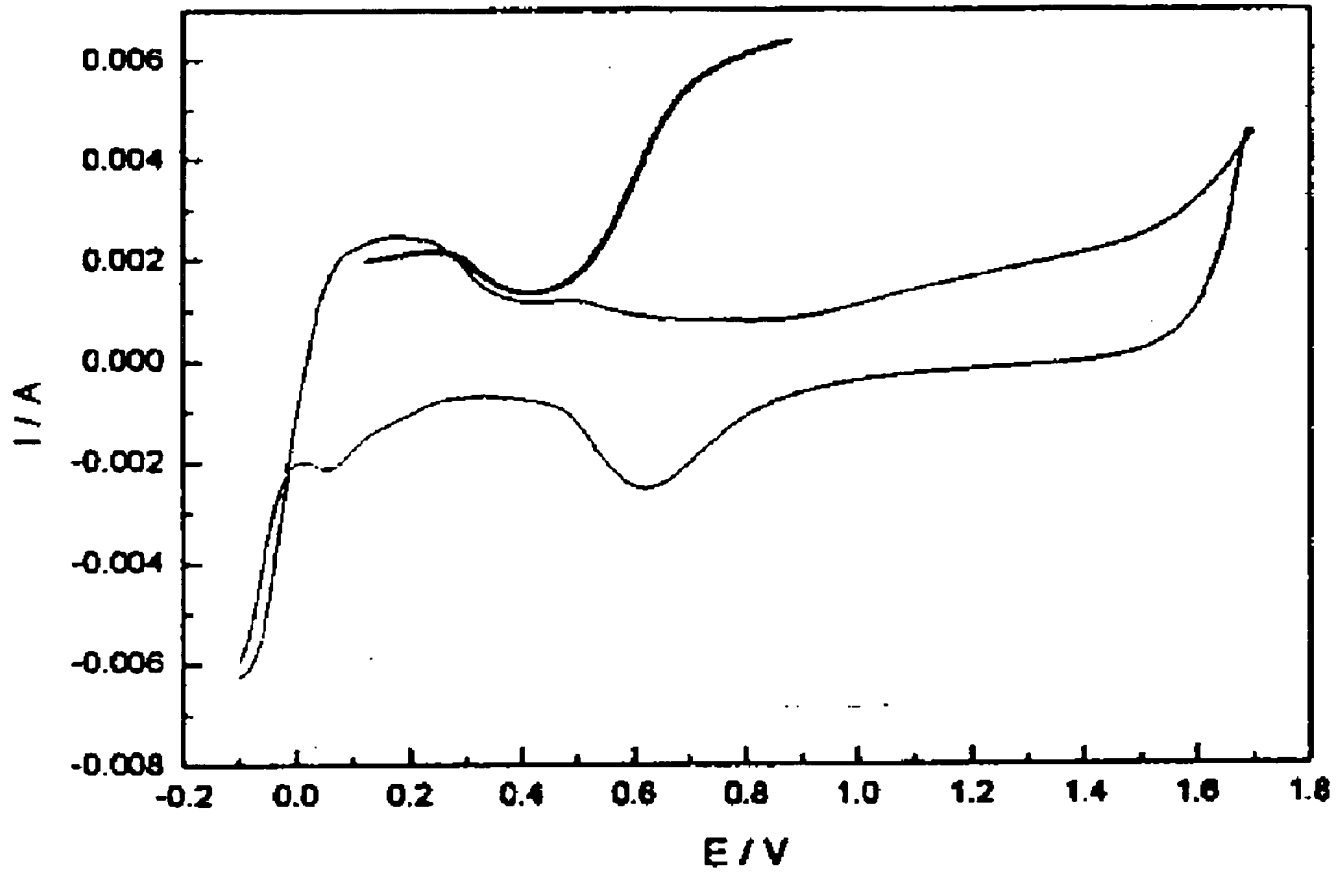
도면 4c



도면 5a



도면 5b



도면 5c

